



Artificial muscles formed from conductive polymer - non-conductive polymer multilayer structures**Publication number:** ES2062930 (A1)**Publication date:** 1994-12-16**Inventor(s):** FERNANDEZ OTERO TORIBIO; RODRIGUEZ FCO JAVIER; SANTAMARIA CAROLINA**Applicant(s):** UNIV PAIS VASCO [ES]**Classification:****- international:** *H01B1/12; H01B1/12; (IPC1-7): H01B1/12***- European:****Application number:** ES19920002628 19921228**Priority number(s):** ES19920002628 19921228**Also published as:** ES2062930 (B1)**Cited documents:** EP0144127 (A1)**Abstract of ES 2062930 (A1)**

Artificial muscles formed from conductive polymer - non-conductive polymer multilayer structures. By means of the procedures described, a conductive polymer - non-conductive flexible polymer - conductive polymer multilayer structure can be produced, such that the system is in a condition to be introduced into an electrolyte and to operate by means of the passage of current. When the passage of current is allowed to be established by means of a potential, a multilayer conductive - non-conductive - conductive - non-conductive - conductive polymer is produced. The system is in a condition to be polarised and operate within an electrolyte. Either of the two foregoing devices can be surrounded by a sheet of solid flexible polyelectrolyte, by a sheet of a gel in which there are dissolved ions. The assembly is sealed with a flexible material giving the devices in figure 1.; Multilayer structures can be constructed whose total thickness falls within the range of 20 [μ m] and one millimetre. The association of diverse multilayer structures such as 1.a (without the sealed material in the middle) can give rise to thicker systems, although with considerable mechanical and adherence problems. The behaviour of the system is that of an artificial muscle: an electric current causes chemical oxidative or reductive reactions within the two polymeric conductor films, giving rise to volume changes within the same. The volume change is transformed into mechanical energy.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: **ES 2 062 930**

⑫ Número de solicitud: 9202628

⑬ Int. Cl.⁵: H01B 1/12

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: 28.12.92

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: 16.12.94

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: 16.12.94

⑱ Solicitante/es: **Universidad del País Vasco**
Rectorado-Campus de Leioa
48940 Leioa, Vizcaya, ES

⑲ Inventor/es: **Fernández Otero, Toribio;**
Rodríguez, Fco. Javier y
Santamaría, Carolina

⑳ Agente: No consta

㉑ Título: **Músculos artificiales formados por multicapas: polímeros conductores-polímeros no conductores.**

㉒ Resumen:

Músculos artificiales formados por multicapas: polímeros conductores-polímeros no conductores. Mediante los procedimientos descritos puede construirse una multicapa polímero conductor-polímero no conductor flexible-polímero conductor, de forma que el sistema está en condiciones de ser introducido en un electrolito y actuar mediante el paso de corriente. Cuando se deja fijar el paso de corriente mediante un potencial se construye una multicapa polímero conductor-no conductor-conductor-no conductor-conductor. El sistema está en condiciones de ser polarizado y actuar dentro de un electrolito. Cualquiera de los dos dispositivos anteriores puede ser rodeado por una lámina de polielectrolito sólido y flexible, por una lámina de un gel en el que haya iones disueltos. El conjunto es sellado con un material flexible quedando los dispositivos de la figura 1. Se pueden construir multicapas cuyo espesor total esté comprendido entre 20 μm y un milímetro. La asociación de diversas multicapas como 1.a (sin el material sellado en medio) puede dar lugar a sistemas más espesos, aunque con importantes problemas mecánicos y de adherencia. El comportamiento del sistema es el de un músculo artificial: una corriente eléctrica provoca reacciones químicas de oxidación o reducción dentro de dos películas poliméricas conductoras, dando lugar a cambios de volumen dentro de las mismas. El cambio de volumen se transforma en una energía mecánica.

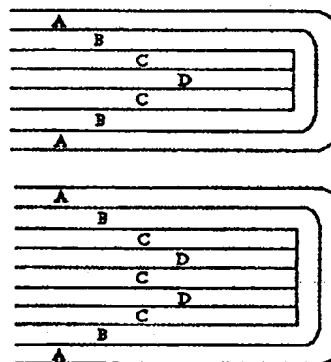


FIGURA I

DESCRIPCION

Sector de la Técnica

- 5 Mecánica, micromecánica y ultramicromecánica: actuadores, disparadores y músculos reversibles.
- Sensores químicos con disparos mecánicos de circuitos.
- Baterías flexibles con electrodos móviles indicando nivel de carga.

10 Estado de la Técnica

Existe un precedente basado en la patente de invención de nuestro laboratorio correspondiente al registro P 9200095. En aquel caso, una bicapa (3 cm x 1 cm) polímero conductor/polímero no conductor (adherente y elástico) era capaz de desarrollar en tiempos cortos movimientos circulares de hasta 90 grados cuando uno de los extremos de la bicapa se mantenía fijo y en contacto con un generador de señales eléctricas: saltos de potencial, barridos de potencial, escalones de corriente, barridos de corriente, etc. La bicapa se emplea como electrodo en una disolución que contiene una sal y un disolvente. El paso de corriente queda permitido cuando un contraelectrodo y un electrodo de referencia son empleados en la misma disolución. La estructura de tres electrodos es útil para alguna de las aplicaciones, como las reseñadas en aquella patente. Cuando se intenta obtener tiempos cortos para el recorrido de 90 grados, las corrientes que fluyen por el sistema son elevadas (varias decenas de miliamperios por centímetro cuadrado de superficie electródica). Ello provoca una fuerte descarga del agua en el contraelectrodo con gran evolución gaseosa. Este hecho hace poco útil al dispositivo para aplicaciones médicas, biológicas, etc. El objeto de esta patente fue el desarrollo de un dispositivo nuevo, en el que los diversos componentes estuviesen integrados en láminas, formando una multicapa.

Por otro lado, un músculo puede ser considerado como un dispositivo desarrollado a través de milenios de evolución, por el cual un impulso eléctrico, generado en el cerebro y transmitido a través del sistema nervioso, dispara una serie de reacciones químicas. Estas, provocan un cambio de volumen en la masa muscular y transforman la energía química en energía mecánica y calor. En esta patente, se pretende mimetizar el proceso en un sistema artificial.

Descripción de la invención

35 Mediante los métodos puestos a punto en nuestro laboratorio (T.F. Otero y E. de Larreta-Azelain, Synth. Met., 26, 79, 1988; J. de Chimie Physique, 86, 131, 1989; patente española, nº 87/03162), en la que la obtención de películas gruesas de polímeros conductores ha sido descrita y puesta a punto). Se obtuvieron películas de espesores superiores a 10 μm sobre electrodos de acero inoxidable AISI 304.

40 Se construye una multicapa: polímero conductor-polímero no conductor flexible-polímero conductor. Cada una de las películas conductoras es conectada a los bornes de una fuente de corriente. El sistema está en condiciones de ser introducido en un electrolito y actuar mediante el paso de corriente. Como electrolitos se pueden emplear disoluciones acuosas y orgánicas de distintas sales; geles acrílicos conteniendo disoluciones acuosas de sales diversas; polielectrolitos sólidos como el polióxido de etileno con sales inorgánicas, o bien líquidos biológicos, naturales o sintéticos, siempre que contengan disueltas sales.

50 Cuando el paso de corriente se quiere fijar mediante un potencial se construye una multicapa: polímero conductor-no conductor -conductor-no conductor-conductor. Las películas extremas se conectan al electrodo de trabajo y al contraelectrodo del potencióstato. La película conductora central se conecta al electrodo de referencia. El sistema está en condiciones de ser polarizado y actuar dentro de un electrolito.

55 Dispositivo laminar: cualquiera de los dos dispositivos anteriores es rodeado por una lámina de polielectrolito sólido y flexible, por una lámina de un gel en el que haya iones disueltos. El conjunto es sellado con un material flexible quedando los dispositivos de la figura 1. En ella, las letras tienen el siguiente significado: A: material flexible de sellado (celofán, PVC, etc.), B: disolución acuosa de una sal, gel acrílico conteniendo disolución acuosa de una sal o polielectrolito sólido, C: es una película del polímero conductor (polipirrol, politiofeno, polianilina) y D: representa a una película de material flexible, adherente y elástico.

60 Teniendo en cuenta que cada capa tiene un espesor comprendido entre 1 y 150 μm . Se pueden construir multicapas cuyo espesor total esté comprendido entre 20 μm y un milímetro. La asociación de diversas multicapas como la de la figura 1a (sin el material de sellado entre ellas) puede dar lugar a sistemas más

esposos, aunque con importantes problemas mecánicos y de adherencia.

Descripción detallada

5 Mediante distintos tipos de ondas eléctricas, ya descritas en la bibliografía, se sintetizan películas lisas de polímeros conductores electrónicos intrínsecos (polipirrol, politiofeno, polifurano, poliparatenilvinileno, etc.), partiendo de disoluciones acuosas u orgánicas del correspondiente monómero y un electro-
lito adecuado. Pueden conseguirse películas con espesores comprendidos entre unos pocos nanómetros y
10 varios cientos de micras de espesor. Para la construcción de las multicapas, con el estado actual de la técnica, las más adecuadas son de unos pocos micrómetros.

Las películas se obtienen sobre láminas de acero de varios centímetros de longitud por un centímetro de anchura, obteniéndose dos películas: una por cada lado de la lámina. El electrodo recubierto es reti-
rado de la disolución de generación en estado oxidado para evitar la oxidación espontánea por el oxígeno
15 del aire.

Una vez enjuagado y seco, se adhiere a una de las caras una película polimérica. Se emplea una película comercial adherente por las dos caras. Con una de las caras protegida se presiona la otra cara
contra el polímero, para que quede fuerte y uniformemente adherida.

20 El conjunto se despegas del metal base, quedando una multicapa: polímero conductor-material adherente y flexible-papel protector. Se despegas el papel protector y se adhiere la bicapa sobre la otra cara del acero inoxidable (la que aún queda recubierta con la capa de polímero conductor). Se presiona para conseguir una adherencia uniforme. Se despegas al conjunto del acero base quedando una multicapa:
25 polímero conductor-material adherente y flexible-polímero conductor.

A cada una de las películas de polímero conductor se adhiere un contacto metálico que permita la conexión con la fuente de corriente. El esquema general del conjunto queda de manifiesto en la figura 2. En ella 1 y 2 son metales que permiten el contacto eléctrico; C son películas de polímero conductor y D
30 es la película de polímero adherente, flexible y elástico.

La figura 3 muestra las consecuencias mecánicas que aparecen en la multicapa cuando una corriente eléctrica fluye entre las dos películas de polímero conductor (C). Entre ellas se encuentra la película de polímero no conductor (D) y el conjunto está en la disolución acuosa de LiClO_4 (B). La película de
35 la izquierda actúa como ánodo. El polímero se oxida. Las cargas positivas generadas a lo largo de la cadena son compensadas por iones hidratados que penetran desde la disolución: la estructura polimérica se expande y se hincha. Esa expansión provoca, en la intercara polímero conductor -polímero flexible (E), una tensión de expansión.

40 La película polimérica de la derecha actúa como cátodo. El polímero se reduce. Las cargas positivas almacenadas a lo largo de las películas poliméricas se anulan. Los aniones hidratados son expulsados por contracción de la película polimérica. Esta contracción provoca en la interfase polímero conductor-polímero no conductor (F) una tensión de contracción.

45 Estas tensiones locales asimétricas hacen que una película larga se doble en el sentido indicado por la figura 3.2a. El extremo libre de la capa triple describe un ángulo de más de 180 grados. La longitud de las películas construidas y estudiadas oscila entre 2 mm y 7 cm.

Al invertir el paso de la corriente, la película de la derecha actúa como ánodo, la de la izquierda
50 como cátodo. Los procesos químicos y las tensiones mecánicas se invierten respecto al caso anterior. El movimiento macroscópico también se invierte (fig.3.2b).

El resultado final es un movimiento de 180 grados, tanto más rápido (desde unos pocos segundos a
varios minutos tarda en recorrer los 180 grados) cuanto mayor es la corriente que fluye.

55 El movimiento es totalmente controlable por la corriente eléctrica. El movimiento se detiene en cualquier punto al cesar el paso de la corriente eléctrica. El movimiento se invierte desde cualquier punto al invertir el flujo de la corriente eléctrica.

60 Siendo el peso total de las dos capas de polímero conductor de unos pocos miligramos (entre 2 y 25 son algunas de las ensayadas), el músculo es capaz de arrastrar consigo, a lo largo de los 180 grados, trozos de acero adheridos en el extremo cuyo peso varía entre 10 y 400 veces el del polímero conductor

sin consumir más del doble de tiempo respecto a cuando no está cargada. En la tabla 1 se presentan los tiempos necesarios para recorrer los 180 grados por una capa triple, en este caso sometida a diferencias de potencial constante respecto al electrodo de calomelanos saturado de una de las películas conductoras.

- 5 Las películas fueron controladas mediante ondas cuadradas de potencial y mediante ondas cuadradas de corriente, soportando entre 150 y 200 ciclos de 180 grados (ida y vuelta).

El comportamiento del sistema es el de un músculo artificial: una corriente eléctrica provoca reacciones químicas de oxidación o reducción dentro de dos películas poliméricas conductoras, dando lugar a cambios de volumen dentro de las mismas. El cambio de volumen se transforma en una energía mecánica.

Ejemplo 1

Se formó una capa triple, como la descrita en la figura 3. Cada una de las películas de polímero conductor fue polipirrol de unas 15 micras de espesor. Las dimensiones de la capa triple fueron de 2.5 cm x 1 cm. Las conexiones fueron realizadas con dos láminas de acero presionadas sobre cada película de polímero conductor.

Cada una de las láminas de acero inoxidable se conectó a una terminal de la fuente de corriente. El resto de la capa triple se introdujo en una disolución acuosa de LiClO_4 . Al conectar el paso de corriente, se inicia el movimiento de la película. La corriente que fluye por el sistema fue variada entre unas décimas de miliamperio y varios cientos de miliamperios por centímetro cuadrado.

El sistema responde para todas las densidades de corriente. El tiempo necesario para recorrer los 180 grados varía entre varios minutos y algunos segundos: disminuye al aumentar la densidad de corriente o al aumentar la concentración del electrolito (Tabla 1). El número de ciclos de vida disminuye al aumentar la densidad de corriente, estando siempre por encima de los 150 ciclos. El hecho parece debido al desprendimiento gaseoso en la interfase polímero conductor-polímero no conductor, con pérdida de adherencia.

El sistema es capaz de arrastrar un peso comprendido entre 10 y 400 veces el peso de polímero conductor a lo largo de los 180 grados de recorrido. El tiempo de recorrido disminuye ligeramente con el aumento de peso.

El dispositivo puede ser transformado en una lámina sólida al rodearlo de una película de gel acrílico (poliacrilamida) y sellado por una lámina flexible de celofán o materiales análogos.

TABLA 1

40 *Evolución de los tiempos necesarios para que una capa triple polímero conductor/polímero flexible/polímero conductor recorra el espacio comprendido entre -90° y 90° , respecto a la vertical, en disoluciones acuosas con distintas concentraciones de LiClO_4 .*

45	$[\text{LiClO}_4]/\text{mol.l}^{-1}$	0.1	0.2	0.3	0.5	1	1.5	2	4
50	tox/s	62	54	35	28	24	21	19	17

Ejemplo 2

Dispositivo para trabajar a potencial controlado.

55 Se prepara una capa múltiple: polímero conductor-no conductor-conductor-no conductor-conductor. Las dos películas extremas de polímero conductor actúan como ánodo y cátodo alternativamente, sometidas a potencial constante a través de un potencióstato. La película central actúa como electrodo de referencia. Los contactos se realizan como se indica en la figura 4, donde C.E. representa al contra-electrodo, R.E. al electrodo de referencia y W.E. al electrodo de trabajo; C las películas de polímero conductor, D las de polímero no conductor y M los contactos metálicos.

Los tiempos necesarios para recorrer los 180 grados por el extremo libre al ser sometido el W.E. a

distintos potenciales queda reflejado en la tabla 2, así como las cargas eléctricas consumidas.

TABLA 2

Tiempos invertidos en recorrer 180 grados por el extremo libre de una capa: polímero conductor (electrodo de trabajo)-no conductor-conductor (electrodo de referencia)-no conductor-conductor (contraelectrodo), cuando el electrodo de trabajo fue sometido a distintos potenciales respecto a la película, actuando como electrodo de referencia en una disolución acuosa de LiClO_4 . Se muestran, asimismo, las cargas consumidas.

E/mV	-400	-500	-700	-1000	-1200	-1500	-1800	-2000
t $\Delta 180^\circ$ /s	65	59	45	33	29	24	21	19
carga/mC	520	529	536	545	558	596	633	661

REIVINDICACIONES

1. Músculos artificiales consistentes en un dispositivo laminar formado por multicapas de polímeros conductores y materiales adherente flexibles y elásticos capaces de transformar la energía eléctrica que fluye por los polímeros conductores en energía mecánica a través de una reacción química de oxidación/reducción en el polímero conductor. Ello produce el movimiento circular de un extremo de la lámina (libre) con respecto al otro extremo (fijo y a través del cual fluye la corriente).
2. Músculos artificiales que actúan según las reivindicaciones 1, formados por una capa de polímero conductor adherida a una capa de material flexible y éste, a su vez, adherido a una segunda capa de polímero conductor, de tal forma que las dos películas de polímero conductor, aisladas entre sí, actúan como soporte para el paso de corriente, cuando el dispositivo está inmerso en un líquido conteniendo un electrolito. Este músculo trabaja con corriente constante, con ondas cuadradas de corriente, o barridos de corriente.
3. Músculos artificiales, que actúan según reivindicación 1, preparados para trabajar también a potencial constante, y formados por una multicapa: polímero conductor (electrodo de trabajo)-material flexible-polímero conductor (electrodo de referencia)-material flexible -polímero conductor (contraelectrodo). El dispositivo trabaja al ser sometido a potencial constante o a ondas cuadradas de potencial en cualquier líquido que contenga una sal disuelta.
4. Músculos artificiales, que actúan según la reivindicación 1, cuyo espesor de la multicapa varía entre 20 nanómetros y tres centímetros.
5. Músculos artificiales, que actúan según la reivindicación 1, en la que la estructura de las reivindicaciones 2 y 3 se completa con una capa de polielectrolito sólido (tipo polióxido de etileno con sales de Li), o un gel acrílico conteniendo iones, que pone en contacto eléctrico a las distintas capas de polímero conductor, y sellado con una capa flexible como celofán, PVC, etc., y no permeable al oxígeno ni a la humedad. Quedando un dispositivo laminar completamente sólido.
6. Músculos artificiales, según las reivindicaciones 2, 3 y 6, capaces de arrastrar en su extremo pesos de hasta varios miles de veces su propio peso.

FIGURA 1

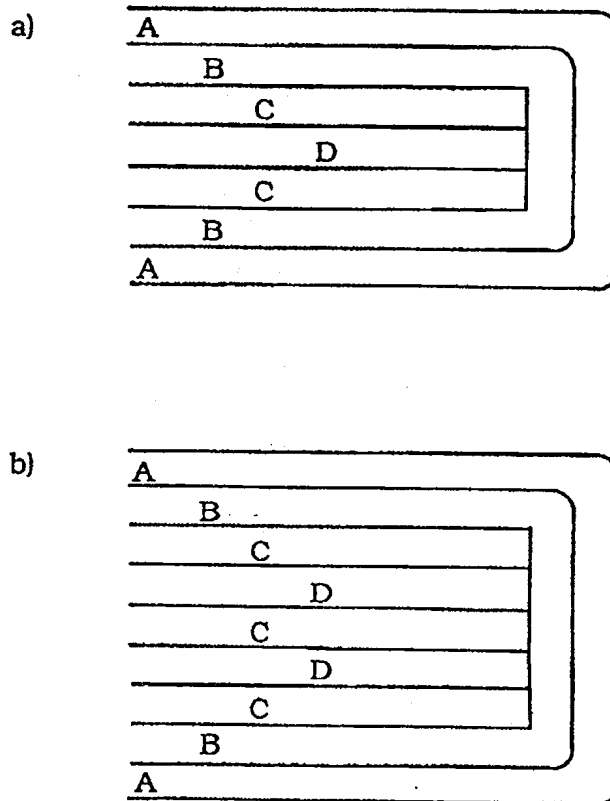


FIGURA 2.

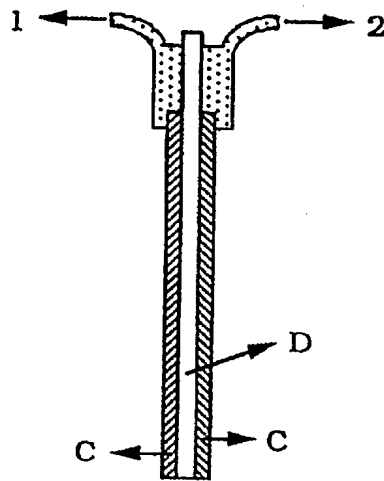


FIGURA 3.

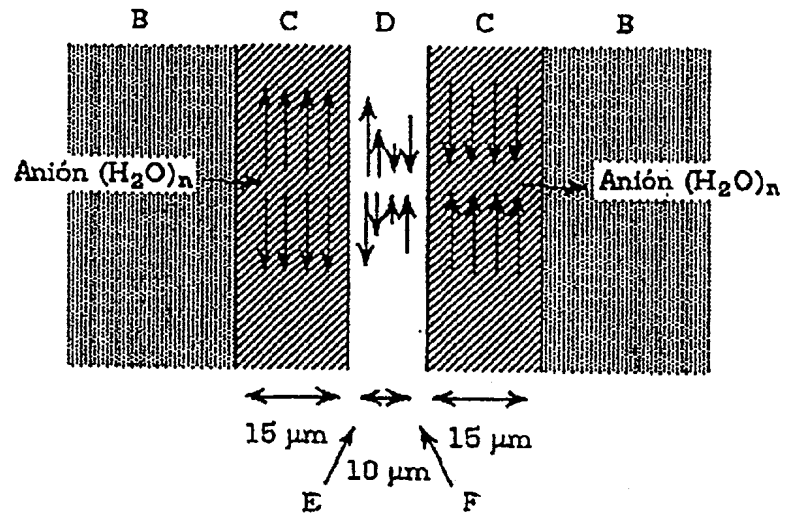


Fig. 3.1

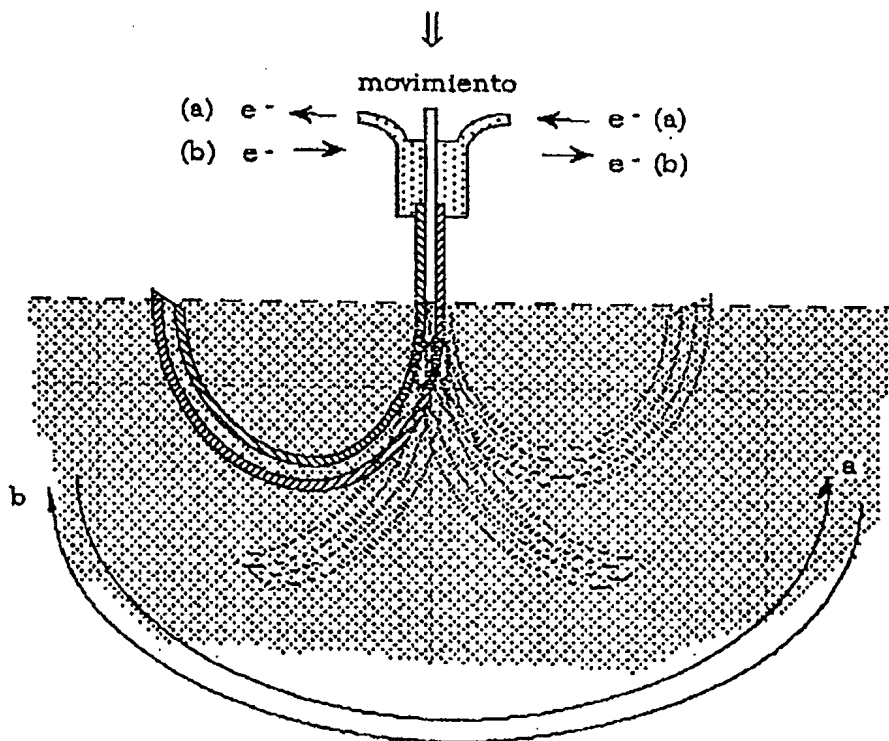
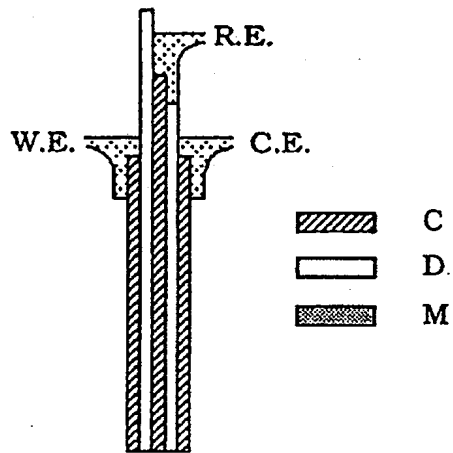


Fig. 3.2

FIGURA 4.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 062 930

⑫ N.º solicitud: 9202628

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 28.12.92

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁵: H01B 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP-A-144127 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE PUBLIC CORPORATION)	
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 28.10.94	Examinador C. Cavada Ipiña	Página 1/1